

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010307194 **Image available**

WPI Acc No: 1995-208452/199528

Copolymers of ethylene oxide and an oxirane carrying a crosslinkable function - are copolyethers useful for prodn. of polymeric electrolytes
Patent Assignee: HARVEY P (HARV-I); HYDRO-QUEBEC (HYDR-N); HYDRO QUEBEC (HYDR-N)

Inventor: ALLOIN F; HARVEY P; SANCHEZ J

Number of Countries: 006 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 657484	A1	19950614	EP 94402756	A	19941202	199528 B
CA 2111047	A	19950610	CA 2111047	A	19931209	199536
JP 7206936	A	19950808	JP 94304903	A	19941208	199540
CA 2111047	C	20020226	CA 2111047	A	19931209	200224

Priority Applications (No Type Date): CA 2111047 A 19931209

Cited Patents: EP 119912; EP 331307; EP 331342; NL 8601042; US 5146005; WO 9316988

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 657484	A1	F	14	C08G-065/14	
-----------	----	---	----	-------------	--

Designated States (Regional): DE FR GB IT

CA 2111047	A	F	C08G-065/06
------------	---	---	-------------

JP 7206936	A	11	C08F-110/00
------------	---	----	-------------

CA 2111047	C	F	C08G-065/06
------------	---	---	-------------

Abstract (Basic): EP 657484 A

Copolymers having in the chain units of ethylene oxide, units -O-CH₂-CHR- in which R (same or different from one unit to another) is a substituent comprising a reactive function that is crosslinkable by radical means, and opt. units -O-CH₂-CHR'- in which R' (same or different from one unit to another) is a substituent having no reactive function that is crosslinkable by radical means, having an excellent index of polymolecularity $I = M_w/M_n$ and a statistical distribution of the different monomer units.

USE - The copolymers are useful for prepn. of solid electrolytes for batteries functioning with alkali metals such as Li or Na.

ADVANTAGE - The copolymers give solid electrolytes having good mechanical properties, good cationic conductivity and good chemical compatibility with the electrodes of batteries functioning with alkali metals.

Dwg.0/2

Derwent Class: A25; A85; L03; X16

International Patent Class (Main): C08F-110/00; C08G-065/06; C08G-065/14

International Patent Class (Additional): C08G-065/22; H01M-006/18;

H01M-010/40

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(A)10200950109
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

刊行物 2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-206936

(43) 公開日 平成7年(1995)8月8日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

P I

技術表示箇所

C 0 8 F 110/00

審査請求 未請求 請求項の数22 OL (全11頁)

(21) 出願番号 特願平6-304903

(22) 出願日 平成6年(1994)12月8日

(31) 優先権主張番号 2111047

(32) 優先日 1993年12月9日

(33) 優先権主張国 カナダ (CA)

(71) 出願人 591117930

ハイドロケベック

カナダ エイチ2ゼット 1エイ4 ケベ

ック モントリオール プールパール ル

ネーレベスク ウェスト 75

(72) 発明者 ボールーエディエンヌ アルベ

カナダ国 ジェイ3ワイ 8シー2 ケベ

ック サン-ユベール サン-ユベール

ミロ 784

(74) 代理人 弁護士 杉村 聡秀 (外5名)

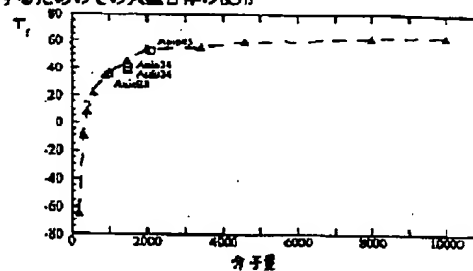
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化エチレンと架橋性機能を有する少なくとも1個の置換オキシランとの共重合体、その製造方法、及びイオン伝導を有する物質を製造するためのその共重合体の使用

(57) 【要約】

【目的】 酸化エチレンと架橋性可能な機能を有する少なくとも1個の置換オキシランとの共重合体、その製造方法、及びリチウムやナトリウムなどのアルカリ金属に作用する発生機の電極に対して良好な機械特性、良好な陽イオン伝導性及び良好な化学的適合性を有する固体電解質を製造するための共重合体の使用を提供すること。

【構成】 酸化エチレン、 $-O-CH_2-CH(R)-$ 単位（式中、Rは反応機能を有する置換基であり、この置換基は遊離基プロセスによって架橋可能であり、Rはある単位と他の単位とが異なることができる）、及び必要に応じて $-O-CH_2-CH(R')-$ 単位（式中、R'は遊離基プロセスによって架橋可能である非反応機能を含む置換基であり、R'はある単位と他の単位とが異なることができる）などを含む鎖を有する共重合体であって、該共重合体が優れた重分子量指標 $I = M_p/M_n$ 及び異なるモノマー単位の統計的分布を有することを特徴とする共重合体。



2

(2)

特開平7-206936

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化エチレン、 $-O-CH_2-CHR-$ 単位（式中、Rは反応機能を有する置換基であり、この置換基は遊離基プロセスによって架橋可能であり、Rはある単位と他の単位とが異なることができる）、及び必要に応じて $-O-CH_2-CHR'$ 単位（式中、R'は遊離基プロセスによって架橋可能である非反応機能を有する置換基であり、R'はある単位と他の単位とが異なることができる）などを含む鎖を有する共重合体であって、該共重合体が優れた重分子重量指標 $1-Mp/Mn$ 及び異なるモノマー単位の統計的分布を有することを特徴とする共重合体。

【請求項2】 数平均分子量(Mn)が20,000又はそれ以上であり、より好ましくは100,000又はそれ以上であることを特徴とする請求項1記載の共重合体。

【請求項3】 重分子重量指標が2.2又はそれ以下であることを特徴とする請求項1記載の共重合体。

【請求項4】 置換基Rが一般式 $(CH_2)_q-(O-CH_2)_p$ （式中、 $1 \leq q \leq 6$ 、且つ $p=0$ 又は1である）、又は一般式 $(CH_2)_y-CH=CH-(CH_2)_x-(OCH_2)_p$ （式中、 $0 \leq x+y \leq 5$ 、且つ $p=0$ 又は1である）を有する基であることを特徴とする請求項1記載の共重合体。

【請求項5】 R'基がアルキル基、好ましくは1~16の炭素原子を有するアルキル基； $(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-O$ 基（式中、 $0 \leq n \leq 4$ 、 $1 \leq m \leq 4$ 、且つ $0 \leq p \leq 20$ である）などのアルコキシ基；アルキル（ペルフルオロアルキル、スルフォネート）エーテル基；陰電荷がビス（トリフルオロメチルスルフォニル）メチライド、カルバニオン $C(SO_2CF_3)_2M^+$ （式中、M⁺は金属陽イオン、特にアルカリ金属の陽イオンのような一価の陽イオンである）によって生じる電気泳動機能を取り込んだ基から選ばれることを特徴とする請求項1記載の共重合体。

【請求項6】 少なくとも70モル%の酸化エチレン単位、約2~30モル%の $-O-CH_2-CHR-$ 単位及び約0.05~約10モル%の $-O-CH_2-CHR-$ 単位を含むことを特徴とする請求項1記載の共重合体。

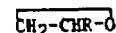
【請求項7】 酸化エチレンと1又は2以上の置換オキシラン（但し、少なくとも1個有する置換基Rが遊離基プロセスによって架橋可能な機能を含む）とから共重合体を製造するに当たり、酸化エチレン及び置換オキシランを中性溶媒中でイオン重合の開始剤の存在下で反応させて、使用させるモノマー及び溶媒が一定の温度及び100μm以下の不純物を有し、重合反応に使用される反応器が配度及び不純物の痕跡から遊離していることを特徴とする共重合体の製造方法。

【請求項8】 重合開始剤が金属形態、アルコラートの形態又は錯体の形態で使用されるアルカリ金属から選ばれることを特徴とする請求項7記載の共重合体の製造方法。

【請求項9】 アルカリ金属がセシウム及びカリウムから選ばれることを特徴とする請求項8記載の共重合体の製造方法。

【請求項10】 遊離基プロセスによって架橋可能な機能を有するオキシランが次式：

【化1】

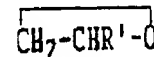


（式中、Rは不飽和炭素、炭素結合を含む基、又は特に式 $CH_2=CH-(CH_2)_q-(O-CH_2)_p$ （式中、 $1 \leq q \leq 6$ 、且つ $p=0$ 又は1）若しくは式 $CH_2-(CH_2)_y-CH=CH-(CH_2)_x-(OCH_2)_p$ （式中、 $0 \leq x+y \leq 5$ 、且つ $p=0$ 又は1である）で表れる）を有するオキシラン類の中から選ばれることを特徴とする請求項7記載の共重合体の製造方法。

【請求項11】 前記化1で表わされるオキシランがアリルグリシジルエーテル又はエポキシヘキサンであることを特徴とする請求項10記載の共重合体の製造方法。

【請求項12】 酸化エチレンと遊離基プロセスによって架橋可能な機能を有する少なくとも1個のオキシランとの共重合が次式：

【化2】



（式中、R'は遊離基プロセスによって架橋可能な非反応機能を有する置換基である）で表われる少なくとも1個のオキシランの存在下で行われることを特徴とする請求項7記載の共重合体の製造方法。

【請求項13】 R'基がアルキル基、好ましくは1~16の炭素原子を有するアルキル基； $(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-O$ 基（式中、 $0 \leq n \leq 4$ 、 $1 \leq m \leq 4$ 、且つ $0 \leq p \leq 20$ である）などのアルコキシ基；アルキル（ペルフルオロアルキル、スルフォネート）エーテル基；陰電荷がビス（トリフルオロメチルスルフォニル）メチライド、カルバニオン $C(SO_2CF_3)_2M^+$ （式中、M⁺は金属陽イオン、特にアルカリ金属の陽イオンのような一価の陽イオンである）によって生じる電気泳動機能を含む基から選ばれることを特徴とする請求項12記載の共重合体の製造方法。

【請求項14】 共重合体の末端機能を不活性化する付加工程を含むことを特徴とする請求項7記載の共重合体の製造方法。

【請求項15】 酸化エチレン単位、 $-O-CH_2-CHR-$ 単位（式中、Rは遊離基プロセスによって架橋可

(3)

特開平7-206936

3

能な機能を含む置換基であり、Rはある単位と他の単位とが異なることができる）、及び必要に応じて $-O-CH_2-CH_2-CH(R)-$ 単位（式中、R'は遊離基プロセスによって架橋可能な非反応機能を含む置換基であり、R'はある単位と他の単位とが異なることができる）を含む共重合体であって、且つ優れた重分子重量指標 $I=M_p/M_n$ 、異なるモノマー単位の統計的分布及び平均分子量が少なくとも20,000、好ましくは少なくとも100,000を有する共重合体を重合体型溶媒として含むことを特徴とするイオン伝導材料。

【請求項16】更に容易に分解することができる塩を含むことを特徴とする請求項15記載のイオン伝導材料。

【請求項17】共重合体が $-O-CH_2-CH(R)-$ 単位の置換基Rの反応性機能に対しイオン基をグラフト化することによって転換されることを特徴とする請求項15記載のイオン伝導材料。

【請求項18】共重合体が $-O-CH_2-CH(R)-$ 単位（式中、R'基はイオン基を含む）を含むことを特徴とする請求項15記載のイオン伝導材料。

【請求項19】溶媒によって膨潤されることを特徴とする請求項15記載のイオン伝導材料。

【請求項20】酸化エチレン、 $-O-CH_2-CH(R)-$ 単位（式中、Rは遊離基プロセスによって架橋可能な機能を含む置換基であり、Rはある単位と他の単位とが異なることができる）、及び必要に応じて $-O-CH_2-CH(R)-$ 単位（式中、R'は遊離基プロセスによって非架橋性機能を含む置換基であり、R'はある単位と他の単位とが異なることができる）を含む共重合体であり、且つ優れた重分子重量指標 $I=M_p/M_n$ 、異なるモノマー単位の統計的分布及び平均分子量が少なくとも20,000、好ましくは少なくとも100,000を有する共重合体を重合体型溶媒として含むイオン伝導材料を含む電解質；及び/又は電極の少なくとも1個がイオン伝導材料を含む複合電極であることを特徴とする電気化学的電池。

【請求項21】固体重合体電解質によって分離された陰電極及び陽電極を含む再充電可能な又は再充電不可能な電気化学的な発生器であって、

酸化エチレン、 $-O-CH_2-CH(R)-$ 単位（式中、Rは遊離基プロセスによって架橋可能な機能を含む置換基であり、Rはある単位と他の単位とが異なることができる）、及び必要に応じて $-O-CH_2-CH(R)-$ 単位（式中、R'は遊離基プロセスによって非架橋性機能を含む置換基であり、R'はある単位と他の単位とが異なることができる）を含む共重合体であり、且つ優れた重分子重量指標 $I=M_p/M_n$ 、異なるモノマー単位の統計的分布及び平均分子量が少なくとも20,000、好ましくは少なくとも100,000を有する共重合体を重合体型溶媒として含むイオン伝導材料を含む電解質；

及び/又は電極の少なくとも1個がイオン伝導材料を含む複合電極であることを特徴とする再充電可能な又は再充電不可能な電気化学的な発生器。

【請求項22】酸化エチレン、 $-O-CH_2-CH(R)-$ 単位（式中、Rは遊離基プロセスによって架橋可能な機能を含む置換基であり、Rはある単位と他の単位とが異なることができる）、及び必要に応じて $-O-CH_2-CH(R)-$ 単位（式中、R'は遊離基プロセスによって非架橋性機能を含む置換基であり、R'はある単位と他の単位とが異なることができる）を含む共重合体であり、且つ優れた重分子重量指標 $I=M_p/M_n$ 、異なるモノマー単位の統計的分布及び平均分子量が少なくとも20,000、好ましくは少なくとも100,000を有する共重合体を重合体型溶媒として含むイオン伝導材料を、電気的クロムシステム、光変調システム、液晶ディスプレイにおける選択性膜又は参考膜の製造のための使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸化エチレンと架橋性可能な機能を有する少なくとも1個の置換オキシランとの共重合体、その製造方法、及びリチウムやナトリウムなどのアルカリ金属で作用する発生機の電極に対して良好な機械特性、良好な陽イオン伝導性及び良好な化学的適合性を有する固体電解質を製造するための共重合体の使用に関する。

【0002】

【従来技術】イオン伝導性材料を製造するために環状重合体を使用することが知られている。酸化エチレン又はジオキシランの重合体は、溶媒型陽イオン、特に重合体電解質リチウム電池型の再充電可能な電気化学的な発生器中に存在する例えば Li^+ イオンなどのアルカリ陽イオンの重合体である。しかしながら、これらの重合体は半結晶質であり、変化する結晶度が重合体の分子量の機能を有している。物質の導電性を減少させることの重要性として重合体のこの半結晶質特性は重合体中に存在している。

【0003】次に、可能な限り不規則な間隔で高分子鎖中に不規則性を導入することによって、重合体の溶解特性及び電気化学的安定性に影響を及ぼすことなく、半結晶質重合体の結晶度を減少させることが可能なことが判明している。しかしながら、半結晶質重合体、例えば不規則性を示す単位であるポリオキシエチレン（POE）などの高分子を導入すること、言い換えれば、共重合体又は重縮合体によって半結晶質重合体を置換することは、例えば高粘度で分子量や機械的特性を減少させることによって、しばしば行われていることが確認されている。

【0004】この試みを重合体に導入することによって上記の不都合を克服することが行われ、構成単位が架橋

4

(4)

特開平7-206936

性共重合体によって二次元網状構造の生成を可能としている。電気化学的な安定性の要求によって課せられる抑制のために、架橋性を可能にする時に好ましい単位はアリル結合又はビニル結合などのような不飽和炭素/炭素を含むものの中から選ばれる。このような単位を共重合体に導入することによって、更に高分子鎖上に、種々の基、例えばイオン基を固定することができる。

【0005】酸化エチレンと、例えばアルキルアルミニウム又はアルキル亜鉛などの非アルカリ金属及び非アルカリ土類金属の有機金属誘導体をベースにした開始剤を利用した配位重合によって不飽和置換基を有するオキシランとから共重合体を製造することが知られている。この重合型は、少量の不純物が存在しても不安定でない。しかしながら、異なるモノマーの反応性は、これらの立体障害に依存している。このように、酸化エチレンと、飽和基（例えば、酸化プロピレン）を有するオキシラン又は不飽和基（例えば、アリルグリシジルエーテル）を有するオキシランとの共重合体を製造する場合には、酸化エチレンの重合収率は100%に近いが、1000を超える高い分子量を有する共重合体における置換オキシランの重合収率は60%しかない。加えて、酸化エチレンは重合の初期に好ましく消費される。モノマーの反応性が異なることによって重合の初期で形成される共重合体は多岐の酸化エチレンを含み、更に重合反応の中期又は終期に形成される共重合体より高い分子量を有する。このように配位重合によって形成される共重合体は、結晶質であり、かつ分子量の高い不均質性を示するポリ（オキシシチレン）の低い配列を有する。

【0006】イオン重合によって酸化エチレン又は酸化プロピレンなどの飽和オキシラン類を重合させることが知られている。この重合が水溶液又はエチレングリコールなどのプロトン性溶液中で水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム型の開始剤によって行われる場合には、この溶液中で幾つかの連鎖移動反応が起こり、しかも得られる分子量は著しく低下する。オキシラン類のイオン重合が塩イオンを溶媒和化する非プロトン性溶媒中でカリウムアルコラート又はセシウムアルコラート型の開始剤の存在下、又はクラウンエーテルなどの錯試薬の存在下で行われる場合には、エチレンオキドはリビング重合を受け、言い換えれば、数平均重合度（DP_n）が転化速度を増加させ、分子量の分布が小さくなり、多分子性指標 $1 = M_p / M_n$ は1に近くなり、実質的に連鎖移動反応及び停止反応が起こらなくなる。これらの条件下で行われるイオン重合は、その重合体が酸化エチレンの場合には大きな量を得ることを可能とする。

【0007】しかしながら、置換オキシラン型のモノマーと共に使用した場合には、今日までオリゴマーを得ることしかできなかった。例えば、カリウムテルトブタノレートと共に開始される酸化スチレンの重合は、1000gの量を有するポリ（オキシシチレン）を与え、且つ

ポリ（オキシプロピレン）鎖の成長は、モノマーに対する連鎖移動反応によって阻止される [D. V. Simons and J. J. Verbanc, J. Polym. Sci. 1960, 44, 303]。

【0008】また、モノマーがフェニルグリシジルエーテルの場合には、ポリマーの成長はモノマーに対する連鎖移動反応によって急速に阻止される [C. C. Price, Y. Atarachi, R. Yamamoto, J. Polym. Sci. Part A1, 1969, 7, 569]。陰イオン重合の略定量的な変換速度を伴うという利点にもかかわらず、従来技術は酸化エチレンに対してのみ重合の強い特性を示す。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、酸化エチレンと遊離基プロセスによって架橋反応性機能を有する少なくとも1個の置換オキシランとの共重合体を提供することを目的とし、また本発明は、この共重合体がガラス転移温度 T_g を減少させる多数の架橋点によってイオン伝導性を減少させることなく、ポリ（オキシアルキレン）型の既知の共重合体から得られる材料と比較して機械特性が改良されたイオン伝導材料を得ることを可能とすることを目的とし、更に本発明は、この材料を電解質として使用した場合に発生器の電極として優れた化学適合性を示すイオン伝導材料を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、酸化エチレン単位、 $-O-CH_2-CH(R)-$ 単位（式中、Rは遊離基プロセスによって架橋可能な反応機能を有する置換基であり、Rはある単位と他の単位とが異なることができる）、及び必要に応じて $-O-CH_2-CH(R')-$ 単位（式中、R'は遊離基プロセスによって架橋可能である非反応機能を有する置換基であり、R'はある単位と他の単位とが異なることができる）などを含む鎖を有する共重合体であって、該共重合体が優れた重分子重量指標 $1 = M_p / M_n$ 及び異なるモノマー単位の統計的分布を有することを特徴とする共重合体を提供することにある。

【0011】本発明の共重合体の中でも、これらの共重合体は M_n 数における平均分子量20,000以上を有し、特に100,000以上の M_n 分子量を有する共重合体が特に興味深い。

【0012】優れた重分子重量指標とは、2.2以下の指標を意味する。一般に、本発明の共重合体は1.5～2.2の範囲にある重分子重量指標を有する。

【0013】異なる単位が本発明の共重合体の鎖中にランダムに配置される。しかしながら、同一のモノマー単位の鎖によって構成される配列は、既知の方法、言い換えれば、配位重合によって得られた共重合体よりも、より規則的である。そのため、モノマーの相対比例にのみ依存している配列の長さを予知することは比較的容易である。

(5)

特開平7-206936

【0014】モノマー単位の統計的分布は、得られた共重合体がグラフト化を受けることによってオキシラン単位の置換基Rの反応性機能に基づくイオン基を固定する場合に重要な指標である。イオン基の統計的分布は、共重合体がイオン伝導材料として使用された場合には、イオンのための通過特性の生成を妨げるために重要である。

【0015】本発明の共重合体の $-O-CH_2-CHR-$ 単位においては、遊離基プロセスによって架橋可能で且つR基に存在している反応性機能は、不飽和炭素/炭素結合に有利である。R基は、この場合、式 $CH_2=C(H)-(CH_2)_q-(O-CH_2)_p$ (式中、 $1 \leq q \leq 6$ 、且つ $p=0$ 又は 1 である)、又は式 $CH_2-(CH_2)_y-CH-CH-(CH_2)_x-(OCH_2)_p$ (式中、 $0 \leq x+y \leq 6$ 、且つ $p=0$ 又は 1 である) を有する具体的なラジカルの中から選ぶことができる。同一の高分子鎖においては、不飽和基Rが全く同一でなくとも良い。

【0016】本発明の共重合体の $-O-CH_2-CHR'-$ 単位においては、遊離基プロセスによって架橋可能である非反応機能を有する置換基R'は、アルキル基、好ましくは1~16の炭素原子を有するアルキル基、より好ましくは1~8の炭素原子を有するアルキル基の中から選ぶことができる。

【0017】更に、置換基R'は基 $-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-O-p-CH_3$ (式中、 $0 \leq n \leq 4$ 、 $1 \leq m \leq 4$ 、且つ $0 \leq p \leq 20$ 、好ましくは $n=1$ 、 $m=2$ 且つ $0 \leq p \leq 8$ である) などのアルコキシ基の中から選ぶことができる。また、置換基R'はアルキル(バルフルオロアルキルスルホネート)エーテル基から選ぶことができる。具体例としては、式 $-CH_2-O-(CF_2)_q-CF_2-(CF_2)_{2r+1}-SO_3M$ (式中、Mはアルカリ金属の陽イオンを示し、 $0 \leq q \leq 4$ 、好ましくは $q=0$ 又は 1 、且つ $0 \leq r \leq 4$ 、より好ましくは $0 \leq r \leq 3$ である) を有する基を挙げることができる。これらの範疇の好ましい基としては、 $-CH_2-O-CF_2-CF_2-SO_3M$ 、 $-CH_2-O-O-CF_2-CF_2-CF_3$ 、 $-SO_3M$ 、及び $-CH_2-O-CF_2-SO_3M$ を挙げることもできる。

【0018】また、置換基R'は陰電荷がビス(トリフルオロメチルスルホニル)メチライド $C(SO_2CF_3)_2M^+$ カルベニオンによって生じる電気泳動機能を含む基の中から選ぶことができる。これらの中でも、特に $-CH_2-C(SO_2-CF_3)_2M^+$ 及び $-(CH_2)_s-SO_2-C(SO_2-CF_3)_2M^+$ (式中、 $1 \leq s \leq 16$ 、好ましくは $0 \leq s \leq 8$ 、M⁺ は金属陽イオン、特にアルカリ金属の陽イオンのような一価の陽イオンである) を挙げることもできる。 $-CH_2-C(SO_2-CF_3)_2M^+$ 及び $-(CH_2)_s-SO_2-C(SO_2-CF_3)_2M^+$ 基が特に好ましい。

同一の高分子鎖においては、全ての置換基R'は全く同一でなくとも良い。

【0019】高いMn数の平均分子重量、特に少なくとも20,000、好ましくは少なくとも100,000を有する本発明の共重合体は、2個の興味を有している。一方は、これらの共重合体は、非架橋性状態においては、従来の同型の共重合体より優れた固有の機械特性を有している。これらの共重合体は架橋する前に薄いフィルム形態で製造し、且つ取り扱うことができる。更に、これらの共重合体は、発生器の部品を組み立てる場合に導電性接着剤又は接着剤として使用することができる。架橋が必要な場合には、架橋性機能をより低い割合で使用する事ができる。

【0020】もう一方は、高い分子量は重合開始剤をより多く使用することを可能とし、しかもアルコラート類やヒドロキシル類である停止反応機能の価数を制限する。少なくとも20,000の分子量を有する本発明の共重合体においては、反応性化学群(停止機能、重合開始剤、アルカリ金属に対して感受性がある架橋可能な機能、電極内に拡散可能な光重量重合体)の濃度及び移動度の二重の制限が重要である。この反応性化学群は、本発明に従った共重合体を例えばアルカリ金属と共に操作する発生器にイオン伝導材料として使用する場合に大きな興味を示す。この場合において、共重合体を含むイオン伝導材料のイオン伝導は、架橋の低速度がガラス転移温度T_gにほとんど影響しないという理由から、架橋によって実質的に減少することはない。加えて、電解質として使用されるイオン伝導材料と発生器の電極との電気化学的適合性は明らかに高い。

【0021】顕著な具体例として、本発明に従った共重合体は、遊離基プロセスによって架橋可能な機能を有する、少なくとも70モル%のオキシラン単位、約2~30モル%の飽和単位 $-O-CH_2-CHR'$ 、及び約0.05~10モル%の $-O-CH_2-CHR$ 単位を含む。

【0022】本発明の共重合体は陰イオン共重合反応によって得られる。また、本発明の目的は、前記共重合体の製造方法を提供することにある。

【0023】本発明に従った共重合体の製造方法は、酸化エチレンと1又は2以上の置換オキシラン(但し、少なくとも1基有する置換基Rが遊離基プロセスによって架橋可能な機能を含む)を中性溶液中でイオン重合の開始剤の存在下で反応させて、使用させるモノマー及び溶媒が一定の濃度及び100ppm以下の不純物を有し、重合反応に使用される反応器が温度及び不純物の痕跡から遊離していることを特徴とする。

【0024】次に記載するように、遊離基プロセスによって架橋可能な機能を含む置換基を有するオキシランは、不飽和オキシランという言葉によって表現することができる。非架橋性機能を含む置換基を有するオキシラ

6

(6)

特開平7-206936

ンは、飽和オキシランという言葉によって表現することができる。

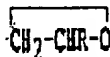
【0025】重合開始剤は、重合開始剤がアルコールの形態又は例えばクラウン・エーテルなど錯体の金属形態として使用されるアルカリ金属から選ばれる。アルカリ金属はセシウム及びカリウムの中から好ましく選ばれる。カリウムアルコールは特に好ましい。

【0026】開始剤がアルカリ金属又はアルカリ金属のアルコールである場合には、重合する際に使用される中性溶媒は極性溶媒の中から選ばれる。極性溶媒の具体例としては、THF、ジメトキシエタン及びジメチルスルフォキシドが挙げられる。しかしながら、酸化エチレン及びオキシラン型のモノマーが極性であるという事実を鑑みると、例えばTHFなどの極性溶媒を例えば1%程度の少量を含む例えばトルエンなどの非極性溶媒を使用することができる。

【0027】開始剤が例えばクラウン・エーテルなどの錯試薬と共に使用される場合には、中性溶媒は極性溶媒であっても良く、トルエンなどの非極性溶媒であっても良い。

【0028】本発明の製造方法は少なくとも1個の不飽和オキシランを用いて行われる。適当な不飽和オキシランの中から、次式:

〔化3〕



を有するオキシラン (式中、Rは上記で限定したとおりである) が挙げられる。アリルグリシルエーテル及びエポキシヘキセンが特に好ましい不飽和オキシランである。

【0029】不飽和オキシランから誘導される単位の機能は、共重合体が得られた後に共重合体の架橋を可能にするか、例えば高分子鎖におけるイオン基を固定するために置換基にグラフト反応を可能にする。

【0030】重合するために使用されるモノマー及び溶媒中にある少量の不純物は、分子篩でモノマー及び溶媒を処理することによって、又は酸化エチレンの場合には蒸留することによって得ることができる。

【0031】不純物を除去するための反応器の前処理は、例えば反応器を開始剤を含む溶液で洗浄し、かつ試薬を導入する前に開始剤溶液を除去することによって行うことができる。

【0032】本発明の製造方法を実施する場合には、反応混合物は連鎖停止反応を生ずることができるように極少量の不純物を含む。そのため、反応の収率は非常に高く、100%に近い値に達する。このようにして得られた共重合体は、除去する必要のない程度の少量の残留モノマーを含むが、これは高い沸点 (例えば、150℃より高い) を有するモノマーを使用する場合に重要な利点である。

【0033】また、本発明の製造方法は、酸化エチレンと少なくとも1個の不飽和オキシラン及び少なくとも1個の飽和オキシランとを共重合させるために使用することができる。共重合体に飽和オキシランを導入することによって、共重合体の結晶化度を減少させ、また変色させさせることができ、更に共重合体の機械的特性を修正させることができる。飽和オキシランとしては、次式:

〔化4〕



(式中、R'は上記したとおりである) に相当するオキシランが挙げられる。

【0034】本発明の共重合体がイオン伝導材料を製造するために使用される予定である場合には、高分子鎖の停止反応機能を不活性化するために有効に使用することができる (但し、この場合は高い分子量のために数多くない)。

【0035】停止機能は、一般にアルコール類又はOH機能であり、これらはリチウム電極に対して高い反応性があり、且つ、重合体電解質/リチウム電極界面の分解に対して貢献している。このように本発明の製造方法は、停止機能が不活性化される付加工程を有効に含むことができる。

【0036】この不活性化は次の反応式に従って2-ブローモ-1-シアノエタンによって行うことができる。
 $\text{PO}^+ \cdot \text{K}^+ (\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}) \Rightarrow \text{PO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}-\text{KBr}$ (但し、 $\text{PO}^+ \cdot \text{K}^+$ は不活性化されない共重合体を示す)

【0037】また、停止機能の不活性化はメチル炭化塩又はメチル硫酸塩によって行うことができる。この場合において、共重合体はメトキシ停止基を有し、不活性化される停止機能がカリウムアルコールである場合には、それぞれカリウムの炭化塩又はカリウムの硫酸塩が形成される。

【0038】本発明の共重合体の特性はイオン伝導を伴う材料を製造するために特に共重合体を有用にする。高い分子量は、前述したように、一方で機械的特性に有利な効果を有し、他方で電気化学的な特性に有利な効果を有する。更に、不飽和機能の統計的分布は、これらの機能が架橋のために使用される場合には均質な架橋を得ることを可能にする。これらの機能が共重合体にイオン基をグラフト化するために使用される場合には、グラフト化されたイオン基の統計的な分布は、イオンを通過させる特性の生成を妨げることを可能にする。

【0039】イオン伝導材料を製造するために、少なくとも70モル%の酸化エチレン単位、少なくとも1個の飽和オキシランから誘導される約2~30モル%の単位及び少なくとも1個の不飽和オキシランから誘導される約0.05~10モル%の単位を含む共重合体を使用することができる。

特開平7-206936

【0050】イオン伝導材料を製造するための本発明に

(B)

特開平7-206936

従った共重合体にイオン種を導入するための上述した異なる手段は、必要に応じて組み合わせることもできる。

【0051】本発明の材料に種々の添加剤を加えることによって、最終的な材料の特性を修正することができる。このような添加剤として、エチンカーボネート、プロピレンカーボネート、 ϵ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、テトラアルキルスルファミド、分子量200~2000の範囲にあるポリエチングリニールのメチルエーテル類、及び一般的に揮発性の低い極性分子の誘導体類などの可塑性を与える試薬を導入することができる。これらの付加剤の比率は全量に対して1~90%の範囲にすることができる。

【0052】本発明のイオン伝導を有する材料は、共重合体及びイオン化合物、又はイオン置換基を有する共重合体からなり、特にその共重合体が少なくとも20,000の分子量を有する場合には、電極を分離する同体重合体電解質及び/又は複合電極の成分として使用することができる。

【0053】その結果として、本発明の目的は、電解質が本発明に従ったイオン伝導材料を含み、及び/又は電極の少なくとも1個がそのような材料を含む複合電極である電気化学的電池を提供することにある。特別な具体例としては、電解質が電極を分離する膜であり、この膜は本発明に従ったイオン伝導材料からなり、例えばエチンカーボネート/プロピレンカーボネート(重量比約1/1)の混合物などの適当な溶媒を加えることによって可塑化される。

【0054】本発明のイオン伝導を有する共重合体及び材料は、再充電することができるか否かにかかわらず、アルカリ金属を有する電気化学的発生器として有用である。この発生器は本発明に従った共重合体を含む同体重合体電解質によって分離される陰電極及び陽電極を含む。このような発生器において、電極は、複合形態として製造される場合には、伝導性結合剤として作用する本発明のイオン伝導材料を含むことができる。

【0055】この特別な応用として、本発明の共重合体は、電気化学的な反応を防げることができる数少ない種を含むので、特に興味深い。実際、得られる高い平均分子量は、実質的に反応性末端の数を減少し、且つ高い重合率は残留触媒の含有量を制限する。更に、共重合体が有することができる高い平均分子量は、共重合体と共重合体に存在しているイオン伝導材料とに架橋がないときに十分な固有の機械的性質を与える。しかしながら、架橋が必要な場合には、架橋単位の統計的分布は極めて同一の架橋を得ることを可能にする。

【0056】また、共重合体及びイオン伝導材料は電気クロムシステム、変調光のための、及び選択的な膜又は濾波き取りに参照される膜の製造のためのシステムなどの他の電気化学的システムに有用である。

【0057】本発明は次の実施例によって例示されるが、本発明は与えられた実施例に限定されるものではないと理解される。

【0058】次の実施例において、重合は攪拌機及び底から反応器を空にすることを可能にする底弁を備えることを条件として2リットルの容量を有するステンレスチールパール(Parr(レジストレーションナンバ...))反応器中で行った。移動の全ての操作は酸素を除いた極めて乾燥したアルゴン又は窒素を用いることによって不活性雰囲気下で行った。

【0059】各実施例において、試薬を反応器を導入する前に開始剤溶液を用いて反応器を洗い、更に開始剤溶液を除去して反応器を乾燥した。

【0060】これらに含まれる水の含有量が100ppm未満(この値はカーラーフィッシャー法によって確かめることができる)になるように、酸化エチンを蒸留し、使用する溶媒やモノマーを反応器を導入する前に分子篩で乾燥した。

【0061】

【実施例】

実施例1

水及び不純物の痕跡を除去し、250mlのトルエン、 1.0×10^{-3} モルのtert-ブタノール・トカリウム及び63mlのTHFを含む反応器に、83.9gの酸化エチレン、10gのメチルグリシジルエーテル及び5.1gのアリルグリシジルエーテルを導入した。反応器の温度が120℃に上昇し、22.5時間その温度を維持した。 10.3×10^5 Paから 1×10^5 Paに圧力の減少が観察された。その後、温度を70℃に低下させ、アルドリッチ株式会社で市販されている3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニルの硫酸物100mgを加えた。この生成物は重合体に対して安定剤及び酸化防止剤として使用されている。次に、反応器を少量のトルエンで洗浄し、溶媒を蒸留した後、100%の収率に相当する93gの共重合体を回収した。この共重合体のDSC分析は融点T_f 30℃及びガラス転移温度T_g 64℃を示した。数平均分子量はSEC(steric exclusion chromatography)によって決定され、約105,000で多分子性指標(polymericity index)が1.7であった。

【0062】実施例2

水及び不純物の痕跡を除去し、115mlのトルエン、 2.10×10^{-3} モルのtert-ブタノール・トカリウム及び6mlのTHFを含む反応器に、87.2gの酸化エチレン、9.8gのメチルグリシジルエーテル及び5gのアリルグリシジルエーテルを室温で導入した。反応器の温度が120℃に上昇し、22時間その温度を維持した。 10.3×10^5 Paから 1.4×10^4 Paと圧力の減少が顕著であった。その後、3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニルの硫酸物1

(9)

特刊第 7-206936

0.011 gを加えた。溶液を蒸留した後、収率85%で共重合体を回収した。回収率の損失の実質的な部分は共重合体の少量が反応器の壁に粘着して残留していたという事実による。この共重合体のDSC分析は融点 T_f 30℃及びガラス転移温度 T_g -61℃を示した。数平均分子量はSEC (steric exclusion chromatography) によって決定され、約80,000で多分子性指標 (polymericity index) が1.9であった。

【0063】实施例3

水及び不純物の痕跡を除去した反応器に、250 ml のトルエン、 1.0×10^{-3} モルのテータノレートカリウム及び 3 ml の THF を加えた。反応器の温度が 110°C に上昇し、その後、9.0、2.0 g の酸化エチレン、8.4 g のメチルグリシジルエーテル及び 1.9 g のアリアルグリシジルエーテルをビュレットを用いて圧力下で加えた。反応器の温度が 120°C に上昇し、22 時間その温度を維持した。その間に、圧力が 7.7×10^{-1} Pa から 2.6×10^{-1} Pa と順着に減少した。その後、反応器の含有物を 100 mg の 3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチル-7-フェニル-2-ナフチル硫酸物を含むガラス重合体にアルゴン雰囲気下で注入した。9.4、4 g の共重合体を溶媒を蒸留した後に回収し、反応器から抽出されない共重合体を考慮しないで、共重合体の収率は 9.4% に相当していた。この共重合体の DSC 分析は融点 $T_f 33^\circ\text{C}$ 及びガラス転移温度 $T_g - 59^\circ\text{C}$ を示した。数平均分子量は SEC によって決定され、約 110,000 で多分散性係数が 2.2 であった。

【0064】实施例4

実施例3に従って製造された材料を用いて、60℃で作用するリチウム電池と複合T₁S₂：陰極とを製造した。30/1のO/L₁比率でアセトニトリルで溶解したベンゾイルペルオキシド及びリチウムビス（トリプロロルホニル）イミド（T₁D₁S₁）の2重量%に、共重合体を溶解することによって重合体電解質を製造した。その後、その溶液を25μmの厚さを有するフィルムの形態に注入し、そのフィルムを真空中90℃で乾燥した。同様に、容量が3C_b/cm²となるように、幾つかの共重合体及びT₁S₂を5重量%に近い率でシャウイニガンブラック（Shawinigen black）を利用した溶媒方法によってニッケル上に複合電極を製造した。電池に真空中85℃でフィルムを溶かすことにより、22μmのリチウム陽極を取り付け、しかる後その電池を60℃で循環した。注目すべきは、6時間の放電率（C/6）及び利用率を損なわないで充電率（C/12）で150サイクル以上が行われている間、電池の利用率は85%以上を維持したことである。この試験によって高い分子量を有する本発明の共重合体の電気化学的安定性を確認することができた。

【0065】实施例5

反応器に100mlのTHF、0.1gのソダノレート

カリウム、80 gの酸化ニチレン (OE) 及び9 gのアリルグリシルエーテル (AGE) を導入した。これはOE/AGE比率の2.2に相当する。反応器の温度が120℃に上昇し、6時間その温度を維持し、その間圧力は 7×10^5 から 3×10^5 に減少した。反応の最後は、反応器にメタノールを導入することによって反応混合物を不活性化させ、次に若干量の3 tert ブチル 4 ヒドロキシ-5-メチル-フェニル硫酸物を加えた。8.7 gの共重合体を回収し、その後アニオ (Anio) 2.2と呼ばれるが、略定量収量に相当している。この共重合体の特性は、次に示すように、 $M_p = 120,000$ g; 多分子性指標 $\beta = M_p/M_n = 1.9$; $T_g = -62^\circ\text{C}$; $T_i = 35, 6^\circ\text{C}$; 結晶度 $x = 0.37$ である。共重合体アニオ (Anio) 2.2における2個のAGE単位間のOE単位の数は、共重合体鎖にAGE単位の規則的な分布があると仮定した場合、すなわち2個のAGE単位間に2.2個のOE単位を次に方法で評価した。このことは、OE/AGE共重合体の融解温度がn単位OEが2個のAGE単位間に見い出され、実質的にポリエチレングリコール (PEG) の融解温度と同一であり、その平均分子量 M_p は実質的に配列 $-(O-E)-n-$ 、言い換えれば $M_p - n \times 44$ と同一であると仮定される。次に、異なる分子量を有するPEGの複数の融解温度が決定され、かつ曲線 T_i が M_p の機能として作製された。図1は融解温度 T_i の変化を示し、平均分子量の機能として T_i で表される。PEG (黒色三角形) としてグラムで表れる。PEGの融解温度は、8,000 gに近い重量に対して65℃に達する鋭の長さと共に急速に増加する。更に、この曲線によれば、PEGの融解温度は35℃に近く、PEGは約1,000 gの平均分子量を有するが、これは約2.2 OE単位に相当する。

【0066】モノマーOE/AGEがそれぞれ23, 34及び45（共重合体としてそれぞれAnio23, Anio34, 及びAnio45）であるモノマー量を用いることによって得られる共重合体から3種の類似測定を行った。各共重合体の融解温度が決定され、かつ図1

(白い四角)に曲線として示した。共重合体 Ani_{10} の融解温度が実質的に $n \times 4$ に等しい分子量を有する PEC の融解温度と実質的に同一であるということが確認された。このようにこれらの試験によって、本発明に従った重合方法によって得られた共重合体 OE/AGE におけるモノマー単位の規則性ある分布を確認することができた。

【0067】实施例 8

実施例4の共重合体Anj10zをその共重合体に関して2重量%のベンゾイルペルオキシドの存在下で70℃で架橋した。得られた架橋網状構造は融解温度 $T_f = 28$ ℃、及び結晶度の割合 $x = 0.20$ を有する。多くの電極を共重合体Anj10zから出発するフィルムの形態に

(10)

特開平7 206936

10

製造した。共重合体Anion、リチウムのトリフルオロスルフォニルイミド(TFSI)及びベンゾイルペルオキシドをアセトニトリルに溶解した溶液をTFSI含有量を変えながら製造し、各溶液を支持体に注入した。溶媒を蒸発させた後、得られた共重合体の各フィルムを加熱によって架橋し、7日間真空状態を維持し、次いでグローブボックスに保存した。伝導性は20〜84℃間の異なる温度で決定された。

【0068】図2は異なる電解質に対して℃で表される温度の機能として、 $Q^{-1} \text{ cm}^{-1}$ で表される伝導度 σ の変化を示す。最良のイオン伝導を有する参照重合体として通常考えられているように、白い円は共重合体Anion及びO/Li比=1.4であるTFSI塩からなる電解質に相当し、黒い円は共重合体Anion及びO/Li比=1.6、7であるTFSI塩からなる電解質に相当し、白い△はポリ(オキシエチレン)の分子量が $5 \times 10^5 \text{ g/mol}$ であり、かつTFSI塩含有量がO/Li比=8である。本発明の電解質から得られる伝導性は、広い温度範囲で調べた範囲内で、参照錯体ポリ(オキシエチレン)から得られる顕著な伝導性より高い。

【0069】DSC分析によって、電解質の完全なアモルファス構造であることが確かめられた。次の表1から、原子比O/Liによって示されるように、異なる塩濃度に対して種々のガラス転移温度 T_g (℃)が得られ、また本発明に従った共重合体から製造される電解質のガラス転移温度が塩濃度に伴ってゆっくり増加することが確認された。

【0070】

【表1】

O/Li	T_g (℃)
8	-33.6
9	-34.6
13	-38.6
16.7	-46
22	-49.2
27.5	-51.2

【0071】電解質の網状構造であるAnion/LiTFSIの電気化学的安定性の範囲は、81℃でカリウムマイクロ電極に循環電圧電量計によって確率された。得られたボルトアンペアグラム(volt-ampereograms)は、約0V vs リチウムでシャープなピークの形態に、リチウム析出を示す。戻り溶曲(return sweep)は白金及びリチウム間で形成された、合金及び金属間化合物の再酸化を示す。共重合体の酸化又は還元からピークが生じないことから、調査した能力範囲、即ち0〜+3.9V vs Li/Li+の範囲にあることが明白である。

【0072】熱重量分析は電解質が240℃になるまで安定であり、この温度は電解質が全ての固体リチウム電池に使用された場合であっても、リチウムの溶解が1

80℃ですでに起こるので、十分な高さであることを示す。

【0073】実施例7

150mlのTHF、0.12gのカリウムt-ブタノレート、8.9gの酸化エチレン(OE)、9.8gのエポキシヘキセン及び上記化合物で表される8.4gのエポキシド(式中、R'は $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3-\text{K}$ 基を示す)を反応器に投入した。反応器の温度が110℃に上昇し、その温度を12時間維持した。次いで、反応混合物を反応器にメタノールを導入することによって不活性化し、ヘキサン中に沈降物を形成し、電気泳動機能の有する103gの重合体を得ることが可能となる。その収率は96%に近い。

【0074】THFに沈降物を溶解することによって得られる溶液をCES10nmの2個のカラムでCES分析したところ、反応することができなかった。上記化合物で表されるイオンモノマーの残留物を検知することができなかった。

【0075】架橋膜を溶媒中で共重合体の溶液にベンゾイルペルオキシドを1重量%(重合体に対して)を加え、次いで2時間80℃で加熱することによって製造した。得られた膜の伝導率は、37℃で $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 及び77℃で $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ である。

【0076】DSCによる分析は融点が24℃を示し、かつガラス転移温度が-55℃を示した。架橋膜のサンプルをアセトニトリルに溶解した(CF_3SO_2)₂NLiの溶液に8回膨潤させて、陽イオンK⁺を陽イオンLi⁺と交換した。その後、膜をろ過ルツボ上に移し、ろ過によってアセトニトリルの溶液を除去した。次いで、膜を50mlのアセトニトリルで3回洗浄して、遊離塩の僅かな痕跡を除去し、更にこの膜を注意深く乾燥した。この膜の伝導率は45℃で $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ かつ95℃で $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。この膜の融点は25℃であり、かつそのガラス転移温度は57℃であった。

【0077】実施例8

イオン伝導単極電解質を二重アリアル結合($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Li}$)を有する電気泳動性化合物を用いて実施例4に従って製造される共重合体アニオン(Anion)を共架橋することによって製造した。架橋は70℃で3時間2重量%ベンゾイルペルオキシドの存在下で行った。加えた電気泳動性化合物の量はO/Li比の1.5に相当する。架橋膜を洗浄した後の溶媒を分析したところ、約90%の塩が網状構造に混入されていた。そのため網状構造における、O/Li比率は1.7である。DSC分析は19℃で融点ピーク及び-58℃のガラス転移温度を示す。電解質は33℃で $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 及び70℃で $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の伝導率に達する。その後、膜をプロピレンカーボネート及びニチンカーボネートの2/1モル比における混合物

(11)

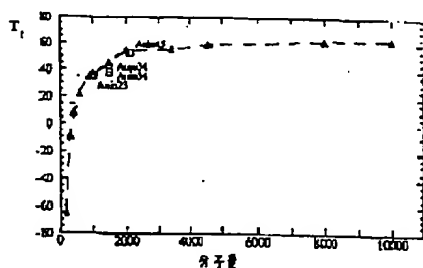
特開平7-206936

を30重量%で混入することによって膨潤した。次いで、伝導度は20℃で $5 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 及び60℃で $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ に達していた。

【図面の簡単な説明】

本発明は次の図面によって限定されるものではなく例示である。

【図1】



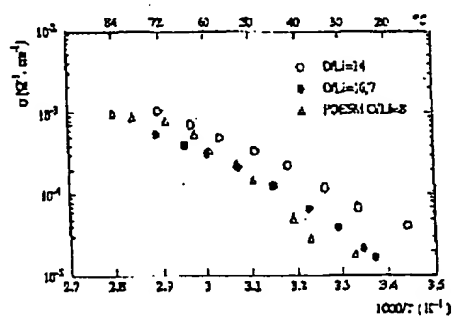
フロントページの続き

(72)発明者 ジャン・イブ・サンシェ
フランス国 38330 サン・イスマエシ
エマンド シャルトリューズ 781 ル
ジャブー

【図1】 図1はPEC、Anion、Anion及びAnionの平均分子量の機能として膨点の変化を示す曲線である。

【図2】 図2は異なる電解質の温度機能として伝導性 σ の変化を示す。

【図2】



(72)発明者 ファニー・アロワ
フランス国 38100 グルノーブル アブ
ニュ・ジャンヌ・ダルク 717

THIS PAGE BLANK (USPTO)